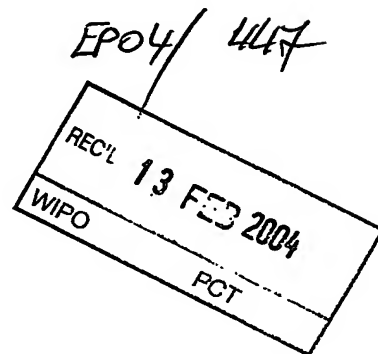


# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 02 093.4

**Anmeldetag:** 21. Januar 2003

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Wärmeträgerflüssigkeiten mit Glaskorrosions-  
schutz insbesondere für Solaranlagen

**IPC:** C 09 K 5/10

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 09. Januar 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

HoE

BASF Aktiengesellschaft

21. Januar 2003  
B02/0965 IB/HN/bl/hen

---

**5 Wärmeträgerflüssigkeiten mit Glaskorrosionsschutz insbesondere für Solaranlagen**

---

Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere boratfreie Konzentrate auf Basis von Glykolen mit Glaskorrosionsschutz für Wärmeträgerflüssigkeiten, insbesondere für Solaranlagen, enthaltend Amine und gegebenenfalls stabilisierte Silikate sowie Kohlenwasserstoffthiazole und -triazole; daneben können noch weitere Korrosionsinhibitoren und andere Komponenten enthalten sein. Weiterhin betrifft die Erfindung gebrauchsfertige wässrige Wärmeträgerflüssigkeiten, welche auf den genannten Konzentraten basieren, und deren Verwendung in Solaranlagen.

15

Konzentrate für Wärmeträgerflüssigkeiten, insbesondere für Solaranlagen, enthalten meist Alkylenglykole, vor allem 1,2-Propylenglykol oder Ethylenglykol, als Hauptkomponente. Zur Verwendung in Solaranlagen werden sie mit Wasser verdünnt und sollen neben Frostschutz für eine gute Wärmeübertragung sorgen. Alkylenglykol/Wasser-Mischungen sind

20 allerdings bei den bei intensiver Sonneneinstrahlung und insbesondere den bei Stillstand der Anlage auftretenden hohen Temperaturen sehr korrosiv; deswegen müssen die unterschiedlichen Metalle, wie beispielsweise Kupfer, Messing, Stahl, Gusseisen (Grauguss), Blei, Zinn, Chrom, Zink, Aluminium, Magnesium und deren Legierungen sowie Lötmetalle wie beispielsweise Lötzinn (Weichlot), die prinzipiell im Wärmeträgerkreislauf von Solaranlagen vorkommen können ausreichend vor den verschiedensten Korrosionsarten, zum

25 Beispiel Lochfraßkorrosion, Spaltkorrosion, Erosion oder Kavitation, geschützt werden. Zur Verwendung als Korrosionsinhibitoren für Metalle in derartigen Systemen sind im Stand der Technik bereits eine Vielzahl chemischer Individuen bekannt.

30

Der Stand der Technik gibt es eine Reihe von Patenten und Patentanmeldungen, in denen Wärmeträgerflüssigkeiten für Solaranlagen mit wirksamen Korrosionsinhibitor-Formulierungen für Metalle beschrieben werden, von denen nachfolgend einige aufgeführt werden.

DE 195 25 090 A1 beschreibt Wärmeträgerflüssigkeiten zur Verhinderung der Abscheidung von Feststoffen in Solarabsorbern aus 1,2-Propylenglykol, Polyethylenglykol mit Molmasse 400 und Wasser, in denen als Korrosionsinhibitoren Borax, Silikat, Dicarbonsäuren, Natriumbenzoat, Benzotriazol, Tolutriazol, Natriumnitrat oder Natriumnitrit verwendet werden.

EP 0 971 013 A1 beschreibt wässrige Wärmeträger für Solaranlagen, welche Tri- und/oder Tetraethylenglykol, 1,2-Propylenglykol und/oder Ethylenglykol enthalten, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Boraten, Silikaten, Mono- oder Dicarbonsäuren, Natriumbenzoat, Benzotriazolen, Tolutriazolen, Nitriten oder Nitraten als Korrosionsinhibitoren.

EP 0 109 377 A2 beansprucht einen Sonnenkollektor, der eine Wärmeträgerflüssigkeit bestehend aus Monoethylenglykol oder Glycerin, Wasser, Ameisensäure und einem quaternären Ammoniumsalz enthält.

EP 0 092 687 B1 beschreibt eine auch für Solarsysteme geeignete wässrige korrosionsverhindernde Wärmeübertragungszusammensetzung, die einen Alkohol wie zum Beispiel Ethylen- oder Propylenglykol und ein Organosiloxan-/Silikat-Copolymer enthält und in Abwesenheit von Nitrit mindestens ein Nitratsalz enthält. Weiterhin können bekannte Korrosionsinhibitoren für Metalle wie Molybdat, Borat, Phosphat, Benzoat, Hydroxybenzoat, Nitrit, Tolutriazol, Mercaptobenzthiazol und Benzotriazol enthalten sein.

Inzwischen gibt es für Solaranlagen neuere Sonnenkollektionen aus Spezialgläsern, zum Beispiel aus speziellen Borosilikatgläsern, bei denen die Wärmeträgerflüssigkeit nicht mehr durch Metallröhren innerhalb von evakuierten Glasröhren, sondern direkt durch die Glasröhren strömt. Dabei können die inneren Oberflächen der Glasröhren, welche von den Wärmeträgerflüssigkeiten durchströmt werden, korrosiv angegriffen werden, was zu einer Eintrübung und damit verbundenen verringerten Energieaufnahme durch Sonneneinstrahlung führt. Die auf dem Markt befindlichen Wärmeträgerflüssigkeiten des Standes der Technik sind in dieser Hinsicht noch deutlich verbesserungsbedürftig.

Durch den bekannten Stand der Technik, der vorstehend genannt wurde, wird die Problematik der Glaskorrosion nicht beschrieben und ist bisher nicht gelöst.

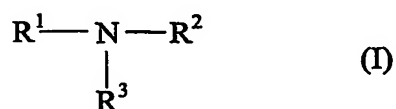
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Konzentrate und daraus herzustellende Wärmeträgerflüssigkeiten für Solaranlagen bereitzustellen. Es soll sich dabei insbesondere um Solaranlagen handeln, bei denen die Wärmeträgerflüssigkeit direkten Kontakt

mit dem Glas hat, beispielsweise den Glasröhren. Die zu entwickelnden Flüssigkeiten sollen die Nachteile der Glaskorrosion des Standes der Technik nicht mehr aufweisen.

5 Diese Aufgabe wird gelöst durch Wärmeträgerflüssigkeits-Konzentrate mit Glaskorrosionsschutz, insbesondere für Solaranlagen, enthalten neben mindestens einem Glykol

- a) 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, eines oder mehrerer aliphatischer Amine der allgemeinen Formel (I),

10



wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sein können, und Wasserstoff, gegebenenfalls verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-Hydroxyalkyl bedeuten,

15

- b) 0,005 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, ein oder mehrere Silikate, die gegebenenfalls stabilisiert sind,
- 20 c) 0 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, einen oder mehrere Korrosionsinhibitoren ausgewählt aus der Gruppe der Kohlenwasserstofftriazole und der Kohlenwasserstoffthiazole,
- d) 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, ein oder mehrere Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierte Ammoniummolybdate, und
- e) 0 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge
- 30 des Konzentrates, ein oder mehrere polymere Hartwasserstabilisatoren.

Die erfindungsgemäßen Konzentrate für Wärmeträgerflüssigkeiten können in herkömmlichen Solaranlagen, aber insbesondere in neueren Systemen aus Spezialglas verwendet werden, bei denen die Wärmeträgerflüssigkeit nicht mehr Metallröhren innerhalb von eva-

kuierten Glasröhren, sondern direkt durch die Glasröhren strömt, wodurch ein besonderer Schutz der inneren Glasoberflächen gegen Eintrübung durch Korrosion erforderlich ist.

Es wurde gefunden, dass durch die Kombination der erfindungsgemäß eingesetzten Amine mit Silikaten, also der Komponenten a) und b), ein wirkungsvoller Korrosionsschutz bei Solaranlagen, insbesondere solchen mit direktem Kontakt zwischen der Wärmeträgerflüssigkeit und dem Glas, etwa den Glasröhren, erreicht werden kann.

Sämtliche der in der vorliegenden Anmeldung gemachten Mengenangaben beziehen sich auf die Gesamtmenge des Konzentrates.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Reste  $R^1$  bis  $R^3$  ausgewählt aus Wasserstoff, Alkylresten mit 2 bis 9 C-Atomen und Alkylresten mit 1 bis 9 C-Atomen, die einen oder mehrere Hydroxysubstituenten aufweisen. Insbesondere sind die Reste  $R^1$  bis  $R^3$  ausgewählt aus Wasserstoff und Alkylgruppen mit 3 bis 4 C-Atomen und Alkylresten 3 bis 4 C-Atomen, die einen oder mehrere Hydroxysubstituenten aufweisen.

Beispiele für bevorzugte Amine sind Ethylamin, Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, sec-Butylamin, tert-Butylamin, n-Butylamin, n-Pentylamin, n-Hexylamin, Heptylamin, n-Octylamin, i-Nonylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Di-i-propylamin, Di-n-butylamin, Di-i-butylamin, Triethylamin, Di-i-propylamin, Butyldiethanolamin, Mono-, Di- und Triethanolamin.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind insbesondere alkylsubstituierte Amine bevorzugt, in denen mindestens ein Alkylrest mindestens einen Hydroxysubstituenten trägt.

Meist bevorzugt wird für die Komponente a) Di-i-propanolamin oder Butyldiethanolamin verwendet.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Komponente b) mindestens ein Alkalimetallsilikat, wobei insbesondere die in der EP-A 0 189 527 beschriebenen Silikate in Betracht kommen. Beispiele sind Alkaliorthosilikate, Alkalimetasilikate, Alkalitetrasilikate und Alkalisilikate. Dabei sind die Natriumsalze bevorzugt. Insbesondere wird Natriummetasilikat verwendet.

Das Alkalimetallsilikat wird dabei weiterhin vorzugsweise durch übliche Organosilicophosphonate, beispielsweise gemäß der EP-A 0 189 527 oder der DE-OS 29 12 430 oder

übliche Organosilikosulfonate, beispielsweise gemäß der EP-A 0 061 694 in üblichen Mengen stabilisiert. Durch Organosilikophosphonate stabilisierte Silikate sind dabei besonders bevorzugt.

5 Die in der EP-A 0 189 527 und der DE-OS 29 12 430 offenbarten Organosilikophosphonate und die in der EP-A 0 061 694 offenbarten Organosilikosulfonate sind ein wichtiger Bestandteil der vorliegenden Erfindung und durch Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung eingeschlossen.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Komponente c) eine Mischung aus mindestens zwei Kohlenwasserstoffthiazolen, eine Mischung aus mindestens einem Kohlenwasserstofftriazol und einem Kohlenwasserstoffthiazol, oder eine Mischung aus mindestens zwei verschiedenen Kohlenwasserstofftriazolen. Beispiele für bevorzugte Kohlenwasserstoffthiazole sind Benzthiazol und 2-Mercaptobenzthiazol.

15 Vorzugsweise wird eine Mischung aus mindestens zwei verschiedenen Kohlenwasserstofftriazolen eingesetzt. Diese sind insbesondere ausgewählt aus Benzotriazol, Tolutriazol und 1H-1,2,4-Triazol.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Komponente d) Natriummolybdat, insbesondere Natriummolybdat-Dihydrat.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Komponente d) mindestens einen Hartwasserstabilisator auf Basis von Polyacrylsäure, Polymaleinsäure, Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymeren, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylimidazol, Vinylpyrrolidon-Vinylimidazol-Copolymeren und Copolymeren aus ungesättigten Carbonsäuren und Olefinen.

25  
30 Zusätzlich zu den genannten Inhibitorkomponenten können beispielsweise auch noch lösliche Salze des Magnesiums von organischen Säuren, vorzugsweise Magnesiumbenzolsulfonat, Magnesiummethansulfonat, Magnesiumacetat oder Magnesiumpropionat, weiterhin Hydrocarbazole und/oder quaternierte Imidazole, wie sie in der DE-A 196 05 509 beschrieben sind, in üblichen Mengen als weitere Inhibitoren eingesetzt werden.

35 Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Wärmeträgerkonzentrate liegt üblicherweise im Bereich von 6 bis 11, vorzugsweise 7 bis 10, insbesondere 7,5 bis 10. Dabei wird der gewünschte pH-Wert in der Regel durch Zugabe von Alkalimetallhydroxid zur Formulierung

eingestellt. Zur Einstellung des pH-Wertes sind festes Natrium- oder Kaliumhydroxid und wässrige Natron- und Kalilauge besonders geeignet.

Die erfindungsgemäßen Konzentrate enthalten kein Borat. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann Borat zwar in den Wärmeträger-Flüssigkeiten bzw. Konzentraten vorliegen, jedoch werden dann die erfindungsgemäßen Vorteile in den allermeisten Fällen nicht erreicht. Insbesondere ist bei Anwesenheit stark alkalischer Borate generell eine höhere Glaskorrosion festzustellen, die je nach Zusammensetzung der Flüssigkeit deutliche Ausmaße annehmen kann. Als Borat wird üblicherweise Borax (Natriumtetraborat) verwendet.

Die erfindungsgemäßen Wärmeträgerflüssigkeit-Konzentrate enthalten vorzugsweise weiterhin ein Gefrierpunktniedrigungsmittel, das ausgewählt ist aus Alkylenglykolen und deren Derivaten. Das Gefrierpunktniedrigungsmittel ist vorzugsweise zu mindestens 75 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 85 Gew.-%, in den erfindungsgemäßen Konzentraten vorhanden.

Zum Einsatz in den erfindungsgemäßen Konzentraten eignen sich zum einen niedrige Alkylenglykole und deren Derivate, beispielsweise Ethylenglykol und 1,2-Propylenglykol. Es sind aber auch höhere Glykole und Glykolether geeignet, beispielsweise Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Tri- und Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Monoether von Glykolen, beispielsweise der Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylether von Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol und Dipropylenglykol. Weiterhin eignen sich auch 1,3-Propandiol und Glyzerin. Es kann ein einziges Lösungsmittel oder ein Gemisch von zwei oder mehreren Lösungsmitteln verwendet werden.

Vorzugsweise wird Ethylenglykol und/oder 1,2-Propylenglykol, insbesondere 1,2-Propylenglykol verwendet.

In einer bevorzugten Ausführungsform basiert das Gefrierpunktniedrigungsmittel auf 1,2-Propylenglykol oder Mischungen davon mit anderen Polyalkoholen, wobei mindestens 85 Gew.-% (?), vorzugsweise 90 Gew.-% 1,2-Propylenglykol in der Mischung enthalten sind.

Als weitere übliche Hilfsmittel können die erfindungsgemäßen Wärmeträgerkonzentrate in üblichen geringen Mengen noch Entschäumer, vorzugsweise in Mengen von 0,003 bis 0,008 Gew.-%, Farbstoffe sowie Bitterstoffe aus Gründen der Hygiene und der Sicherheit im Falle eines Verschluckens, beispielsweise vom Typ Denatoniumbenzoat, enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch gebrauchsfertige wässrige Wärmeträgerflüssigkeiten mit einem erniedrigten Gefrierpunkt und deren Verwendung in Solaranlagen, welche Wasser und 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 20 bis 60 Gew.-% der erfindungsgemäßen Wärmeträgerkonzentrate umfassen.

Die erfindungsgemäßen Wärmeträgerkonzentrate zeichnen sich nicht nur durch eine effektive Korrosionsinhibierung der eingangs aufgezählten Metalle bzw. Legierungen und eine gute Hochtemperaturstabilität aus, sondern bewirken darüber hinaus vor allem zusätzlich einen sehr guten Schutz gegen Glaskorrosion beim Einsatz in modernen Solaranlagen, bei denen die Wärmeträgerflüssigkeit direkten Kontakt mit dem Glas der Solaranlage, beispielsweise den Glasröhren, hat.

Das nachfolgende Beispiel soll die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

#### Beispiele

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Wärmeträgerkonzentrate kann durch Zusammenmischen der angegebenen Komponenten, so wie nachfolgend exemplarisch für das erfindungsgemäße Konzentrat 1 beschrieben, geschehen.

	Konzentrat 1	Vergleichs- konzentrat A	Vergleichs- konzentrat B
	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
1,2-Propylenglykol	94	94	94
Polyacrylsäure (Sokalan® CP 10 S)	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Kalilauge (50 %-ig)	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Tolutriazol	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Benzotriazol	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Natriummolybdat Dihydrat	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Hydroxyalkylamin	< 5	< 5	< 5
Entschäumer (Pluriol® PE 10100)	40 ppm	40 ppm	40 ppm
Borax (Natriumtetraborat x 10 H <sub>2</sub> O)	---	---	0,20
Natriummetasilikat (mit Silikophosphonat stabilisiert)	0,20	---	---
Wasser	Rest	Rest	Rest



1,2-Propylenglykol wurde vorgelegt und unter Rühren bei Raumtemperatur nacheinander mit Polyacrylsäure, Kalilauge, Tolutriazol, Benzotriazol, Natriummolybdat Dihydrat, dem Hydroxyalkylamin und Entschäumer versetzt. Nach vollständigem Lösen aller Einsatzstoffe wurde das zuvor im Verhältnis 1 : 9 mit Wasser verdünnte, mit Silikophosphonat stabilisierte Natriummetasilikat zugegeben und so lange gerührt, bis eine klare, homogene Flüssigkeit vorlag.

Das so erhaltene erfindungsgemäße Konzentrat 1 und die analog hergestellten Vergleichskonzentrate A und B wurden mit Wasser im Verhältnis 45 : 55 verdünnt und als erfindungsgemäßes Beispiel 1 und als Vergleichsbeispiele A und B in den nachfolgend beschriebenen Versuchen geprüft.

#### A Glaskorrosion

Für die Prüfung werden Borosilikatglas-Ampullen (Abmessungen in mm: 14,75 x 0,55) verwendet. Jedes Behältnis wird zweimal mit destilliertem Wasser und einmal mit bidestilliertem Wasser gespült. Nach einer Trockenzeit von ca. einer Stunde bei 150°C werden mit Ampullen auf Raumtemperatur abgekühlt, außen mit Ethanol gesäubert und gewogen. Die Ampullen werden nun mit 5,5 ml Prüflösung gefüllt, mit Alufolie verschlossen und 24 Stunden bei 135°C mit Autoklaven (Typ 112 der Firma KSG Sterilisatoren GmbH, 82140 Olching, Temperaturregelung über Thermoelement direkt in jeweils einem Probanden) belassen.

Die Behältnisse werden aus dem Autoklaven unter Wahrung der üblichen Vorsichtsmaßnahmen herausgenommen und innerhalb von einer Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Ampullen werden entleert, ca. fünfmal mit destilliertem Wasser gespült, wiederum ca. eine Stunde bei 150°C getrocknet, abgekühlt und gewogen.

Die Prüfergebnisse mit dem erfindungsgemäßen Beispiel 1 und den Vergleichsbeispielen A und B sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

**Tabelle 1:** Prüfung der Beständigkeit von Borosilikatglas

	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel A	Vergleichsbeispiel B
<b>Glasampullen</b>	<b>Gewichtsänderung [mg]</b>	<b>Gewichtsänderung [mg]</b>	<b>Gewichtsänderung [mg]</b>
1	+ 0,1	- 0,1	- 0,1
2	+ 0,1	- 0,2	- 0,3
3	+ 0,1	- 0,2	- 0,3
4	+ 0,2	- 0,2	- 0,3
5	+ 0,2	- 0,1	- 0,3
6	+ 0,2	- 0,3	- 0,4
7	+ 0,1	- 0,2	- 0,3
8	+ 0,1	0	- 0,4
9	+ 0,1	- 0,4	- 0,3
10	+ 0,2	- 0,1	- 0,3
11	+ 0,1	- 0,2	- 0,4
12	+ 0,1	- 0,3	- 0,2
13	+ 0,2	- 0,4	0
14	+ 0,1	- 0,2	- 0,3
15	+ 0,2	- 0,2	- 0,2
<b>Ø Gew.-Änderung</b>	<b>+ 0,1</b>	<b>- 0,2</b>	<b>- 0,3</b>
<b>pH vorher</b>	<b>9,7</b>	<b>8,4</b>	<b>9,7</b>
<b>pH nachher</b>	<b>9,7</b>	<b>8,5</b>	<b>9,6</b>

- 5 Die Resultate belegen, dass erfindungsgemäße Wärmeträgerflüssigkeiten wie Beispiel 1 gegenüber dem Stand der Technik (Vergleichsbeispiel) einen deutlich verbesserten Glas-korrosionsschutz aufweisen; bei Beispiel 1 war an keinem einzigen der 15 Prüfkörper aus Glas ein Gewichtsverlust feststellbar. Das Vergleichsbeispiel B zeigt weiterhin den korrosiven Effekt von Boraten auf Glas.

**B Glassware Corrosion Test gemäß ASTM D 1384-97**

Die Ergebnisse des Glassware Corrosion Tests nach ASTM D 1384-97 belegen außerdem,  
 5 dass die erfindungsgemäßen Wärmeträgerflüssigkeiten auch Metalle zumindest gleich gut  
 vor Korrosion schützen wie der Stand der Technik.

Die Tabelle 2 zeigt die Prüfungsergebnisse

10

**Tabelle 2:** Glassware Corrosion Test gemäß ASTM D 1384-97

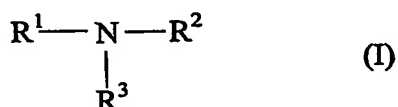
	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel A	Vergleichsbeispiel B
<b>Prüfkörper</b>	<b>Gewichtsänderung [mg/cm<sup>2</sup>]</b>	<b>Gewichtsänderung [mg/cm<sup>2</sup>]</b>	<b>Gewichtsänderung [mg/cm<sup>2</sup>]</b>
Kupfer	- 1,1	- 0,7	- 1,4
Weichlot	- 0,6	- 0,9	- 67,2
Messing	- 0,8	- 1,0	- 2,2
Stahl	+ 0,1	- 0,3	- 0,1
Grauguss	+ 0,6	- 0,9	- 0,6
Gussaluminium	+ 0,9	- 1,5	- 1,9
<b>pH vorher</b>	<b>9,7</b>	<b>8,4</b>	<b>9,7</b>
<b>pH nachher</b>	<b>9,6</b>	<b>8,6</b>	<b>9,2</b>

BASF Aktiengesellschaft

21. Januar 2003  
B02/0965 IB/HN/bl/hen**Patentansprüche**

5 1. Wärmeträgerflüssigkeits-Konzentrat, enthaltend neben mindestens einem Glykol

- a) 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer aliphatischer Amine der allgemeinen Formel (I),



wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sein können, und Wasserstoff, gegebenenfalls verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-Hydroxyalkyl bedeuten,

- 15 b) 0,005 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, ein oder mehrerer gegebenenfalls stabilisierte Silikate,
- 20 c) 0 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-%, einen oder mehrerer Korrosionsinhibitoren ausgewählt aus der Gruppe der Kohlenwasserstofftriazole und der Kohlenwasserstoffthiazole,
- d) 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, ein oder mehrerer Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierter Ammoniummolybdate und
- e) 0 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%, eines oder mehrerer polymerer Hartwasserstabilisatoren.

30 2. Konzentrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente c) zu 0,01 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-% enthalten ist.

35 3. Konzentrat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Amin der Formel (I) die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>2</sup> ausgewählt sind aus Wasserstoff, linearen und verzweigten Alkylresten mit 1 bis 9 C-Atomen und linearen und verzweigten Alkylresten mit 1 bis 9 C-Atomen mit mindestens einem Hydroxysubstituenten, insbeson-

dere die Reste  $R^1$  bis  $R^3$  ausgewählt sind aus Wasserstoff, linearen und verzweigten Alkylresten mit 3 bis 4 C-Atomen und linearen und verzweigten Alkylresten mit 3 bis 4 C-Atomen, die mindestens einen Hydroxysubstituenten aufweisen.

- 5 4. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Amin einen Alkylrest mit mindestens einem Hydroxysubstituenten trägt, insbesondere das Amin ausgewählt ist aus Di-i-propanolamin und Butyldiethanolamin.
- 10 5. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Silikat der Komponente b) stabilisiert ist, vorzugsweise durch Organosilikophosphonate und/oder Organosilikosulfonate, insbesondere durch Organosilikophosphonate.
- 15 6. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b) ein Alkalimetallsilikat enthält, vorzugsweise ein Alkaliorthosilikat, Alkalimetasilikat, Alkalitetrasilikat oder Alkalisilikat; insbesondere Natriummetsilikat, wobei das Silikat gegebenenfalls mit Orthophosphaten stabilisiert ist.
- 20 7. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass dieses kein Borat enthält.
- 25 8. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente c) eine Mischung aus mindestens zwei Kohlenwasserstoffthiazolen, aus mindestens einem Kohlenwasserstofftriazol und einem Kohlenwasserstoffthiazol oder einer Mischung aus mindestens zwei verschiedenen Kohlenwasserstofftriazolen enthält, vorzugsweise eine Mischung aus mindestens zwei Kohlenwasserstofftriazolen enthält, wobei die Triazole insbesondere ausgewählt sind aus Benzotriazol, Tolutriazol und 1H-1,2,4-Triazol.
- 30 9. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente d) Natriummolybdat, insbesondere Natriummolybdat-Dihydrat enthält.
- 35 10. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente e) mindestens einen Hartwasserstabilisator auf Basis eines oder mehrerer Verbindungen aus der Gruppe Polyacrylsäure, Polymaleinsäure, Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymeren, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylimidazol, Vinylpyrrolidon-Vinylimidazol-Copolymeren und Copolymeren aus ungesättigten Carbonsäuren und Olefinen enthält.

11. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass weiterhin eines oder mehrere lösliche Salze des Magnesiums von organischen Säuren, vorzugsweise Magnesiumbenzolsulfonat, Magnesiummethansulfonat, Magnesiumacetat oder Magnesiumpropionat, ein oder mehrere Hydrocarbazole und/oder ein oder mehrere quaternierte Imidazole vorhanden sind.
12. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert bei Werten von 6 bis 11, vorzugsweise 7 bis 10, insbesondere 7,5 bis 10 liegt.
13. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Gefrierpunktserniedrigungsmittel mindestens eine Verbindung enthält aus der Gruppe der niedrigen Alkylenglykole und deren Derivaten, vorzugsweise Ethylenglykol und 1,2-Propylenglykol, höheren Glykolen und Glykolethern, vorzugsweise Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Tri- und/oder Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Monoethern von Glykolen, vorzugsweise Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylether von Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol und Dipropylenglykol, 1,3-Propandiol und Glyzerin, mehr bevorzugt Ethylenglykol und 1,3-Propylenglykol, insbesondere 1,2-Propylenglykol.
14. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Gefrierpunktserniedrigungsmittel zu  $\geq 75$  Gew.-%, vorzugsweise  $\geq 85$  Gew.-% in dem Konzentrat vorliegt.
15. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Gefrierpunktserniedrigungsmittel aus 1,2-Propylenglykol oder einer Mischung von 1,2-Propylenglykol mit einem oder mehreren anderen Polyalkoholen besteht, wobei die Mischung mindestens 85 Gew.-%, vorzugsweise 90 Gew.-% 1,2-Propylenglykol enthält.
16. Gebrauchsfertige wässrige Wärmeträgerflüssigkeit enthaltend Wasser und 10 bis 90 Gew.-% eines Wärmeträgerflüssigkeit-Konzentrats nach einem der Ansprüche 1 bis 15.
17. Verwendung eines Wärmeträgerflüssigkeit-Konzentrats nach einem der Ansprüche 1 bis 15, oder einer Wärmeträgerflüssigkeit nach Anspruch 16 in Solaranlagen.

18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Solaranlage derart konstruiert ist, dass die Wärmeträgerflüssigkeit direkten Kontakt mit dem Glas der Solaranlage hat.

BASF Aktiengesellschaft

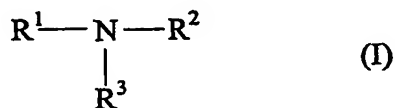
21. Januar 2003  
B02/0965 IB/HN/bl/hen**Zusammenfassung**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Wärmeträgerflüssigkeit-Konzentrat enthaltend neben mindestens einem Glykol

10

- a) 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer aliphatischer Amine der allgemeinen Formel (I),



15

wobei  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^3$  gleich oder verschieden sein können, und Wasserstoff, gegebenenfalls verzweigtes  $\text{C}_1$ - $\text{C}_9$ -Alkyl oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_9$ -Hydroxyalkyl bedeuten,

20

- b) 0,005 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, ein oder mehrerer gegebenenfalls stabilisierte Silikate,
- c) 0 bis 3 Gew.-%, einen oder mehrerer Korrosionsinhibitoren ausgewählt aus der Gruppe der Kohlenwasserstofftriazole und der Kohlenwasserstoffthiazole,
- d) 0 bis 5 Gew.-%, einen oder mehrerer Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierter Ammoniummolybdate und
- e) 0 bis 1 Gew.-% eines oder mehrerer polymerer Hartwasserstabilisatoren.

30

Die Konzentrate eignen sich gegebenenfalls nach vorheriger Verdünnung mit Wasser, insbesondere im Einsatz in Solaranlagen, in denen Wärmeträgerflüssigkeit in direkten Kontakt mit dem Glas der Solaranlage steht.